

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284586

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C04B 38/00
B01D 39/20
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 27/24
B01J 32/00
C04B 35/591
C04B 35/584

(21)Application number : 2001-087912

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 26.03.2001

(72)Inventor : INOUE KATSUHIRO
MORIMOTO KENJI
MASUDA MASAOKI
KAWASAKI SHINJI
SAKAI HIROAKI

(54) SILICON NITRIDE POROUS BODY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon nitride porous body which has a porous structure with a large average pore size and large thermal conductivity and small thermal expansivity of a cut-off test piece, and is preferably used for a gas and/or solution purification part of a ceramic filter or the like.

SOLUTION: The silicon nitride porous body is obtained by nitriding a formed body having a metal silicon as a main component and carrying out high temperature heat treatment at a temperature higher than a nitriding temperature, and is characterized by having the porous structure with a average pore size of 3 μ m or larger and containing at least one kind of elements selected from the group consisting of II group A and III group A, and III group B and IV group B including a lanthanoid element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-284586

(P2002-284586A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード(参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 4	C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z 4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 4 8
53/86	Z A B	B 0 1 J 27/24	A 4 G 0 0 1
53/94		32/00	4 G 0 1 9
B 0 1 J 27/24		B 0 1 D 53/36	Z A B C 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-87912(P2001-87912)

(22)出願日 平成13年3月26日(2001.3.26)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 井上 勝弘

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 森本 健司

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化珪素多孔体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 平均細孔径が大きな多孔構造を有するとともに、切り出した試験片の熱伝導率が高く熱膨張率が小さな、セラミックフィルタ等のガス及び／又は溶液浄化部品に好適に用いられる窒化珪素多孔体を提供する。

【解決手段】 金属珪素を主成分とする成形体を窒化させるとともに、窒化温度よりも高い温度で高温加熱処理を施すことにより得られる窒化珪素多孔体であって、平均細孔径が3 μ m以上の多孔構造を有し、かつ2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してなることを特徴とする窒化珪素多孔体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属珪素を主成分とする成形体を窒化させるとともに、窒化温度よりも高い温度で高温加熱処理を施すことにより得られる窒化珪素多孔体であって、平均細孔径が $3\mu\text{m}$ 以上の多孔構造を有し、かつ2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してなることを特徴とする窒化珪素多孔体。

【請求項2】 前記元素の含有量が、酸化物換算で0.1～10質量%である請求項1に記載の窒化珪素多孔体。

【請求項3】 開気孔率が30%以上である請求項1又は2に記載の窒化珪素多孔体。

【請求項4】 切り出した試験片の熱伝導率が、 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上で、熱膨張率が $4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である請求項1～3のいずれかに記載の窒化珪素多孔体。

【請求項5】 β 型窒化珪素が全窒化珪素中に占める割合が、50%以上である請求項1～4のいずれかに記載の窒化珪素多孔体。

【請求項6】 金属珪素を主成分とする成形体を窒化させることにより窒化珪素多孔体を得る窒化珪素多孔体の製造方法であって、金属珪素に、2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物を添加して混合物を調製し、得られた混合物を成形し、得られた成形体に窒素ガスを導入するとともに、金属珪素の窒化反応が生じる温度で保持した後にそれより高い温度で加熱処理することを特徴とする窒化珪素多孔体の製造方法。

【請求項7】 前記元素を酸化物換算で0.1～10質量%添加して混合物を調製する請求項6に記載の窒化珪素多孔体の製造方法。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載の窒化珪素多孔体で作製してなることを特徴とするセラミックフィルタ。

【請求項9】 請求項1～5のいずれかに記載の窒化珪素多孔体の表面上に触媒を担持した構成を有してなることを特徴とするガス及び/又は溶液浄化部品。

【請求項10】 請求項1～5のいずれかに記載の窒化珪素多孔体の表面上に NO_x 吸蔵触媒を担持した構成を有してなることを特徴とするガス浄化部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化珪素多孔体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、平均細孔径が大きな多孔構造を有するとともに、切り出した試験片の熱伝導率が高く熱膨張率が小さな、セラミックフィルタ等のガス及び/又は溶液浄化部品に好適に用いられる窒化珪素多孔体及びその効率的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化珪素は、耐熱性、強度、破壊靱性等が他のセラミックスに対し優れているため、その多孔体は、セラミックフィルタ等のガス及び/又は溶液浄化部品（例えば、内燃機関等の排気ガス浄化装置におけるハニカム構造体等）に用いられることが期待されている。

【0003】 しかし、窒化珪素は、その原料価格が他のセラミックスに比べ高い上に、焼結温度も高いため、製造コストが高いものとならざるを得なかった。このため、上述のような優れた特性を有するにもかかわらず、広く利用されるには至っていないのが現状である。

【0004】 一方、金属珪素(Si)は、窒化珪素に比べ安価であり、発熱反応である窒化反応を利用して金属珪素を窒化させて窒化珪素焼結体を得る方法は従来から数多く試みられている。このような反応焼結法を用いて窒化珪素焼結体を得る方法としては、例えば、細かいSi粉末から反応焼結法で窒化珪素焼結体を得る方法が開示されている（特開昭52-121613号公報）。

【0005】 このような金属珪素を用いた反応焼結法においては、一般に、金属珪素粉末と窒化珪素粉末との混合物からなる成形体に窒素ガスを作用させて窒化させつつ焼結させることが行われている。このようにして得られた窒化珪素焼結体は、耐熱衝撃性、耐摩耗性、高電気抵抗性、化学的安定性に優れるとともに、反応焼結の前後で寸法変化が小さいため高度な寸法精度を有する焼結体を得ることができる（反応焼結の前後で重量は60%程度増加するが、寸法の変化は小であり、反応焼結前の成形体とほとんど同じ寸法、形状で比較的緻密な焼結体を得ることができる）点で優れたものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような窒化珪素焼結体をセラミックフィルタ等のガス及び/又は溶液浄化部品（例えば、内燃機関等の排気ガス浄化装置におけるハニカム構造体等）に適用する場合、そのフィルタ特性や浄化特性を高めるためには、開気孔率及び細孔径のいずれもが大きな多孔構造に制御する必要がある。開気孔率の高い多孔体を得るために成形体密度が低い金属珪素成形体を窒化処理すると、表面だけでなく、内部にも微細な窒化珪素ファイバが生成し、細孔径が小さな多孔構造となる。細孔径が小さな多孔体では透過係数が小になり、ガスや液体の透過時に高い圧力が必要となる。例えば、溶液系では送りポンプの容量を大にしなければならぬ。

【0007】 また、排気ガス浄化装置に使用する場合、背圧が高くなりエンジン性能を低下させる。さらに触媒を担持する場合は開気孔率が高く、細孔径が大きな担体を利用することにより、浄化率の高い製品を得ることができる。

【0008】 本発明は、上述の問題に鑑みてなされた

もので、平均細孔径が大きな多孔構造を有するとともに、切り出した試験片の熱伝導率が大きく熱膨張率が小さな、セラミックフィルタ等のガス及び／又は溶液浄化部品に好適に用いられる窒化珪素多孔体及びその効率的な製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、セラミックフィルタ等のガス及び／又は溶液浄化部品に用いた場合に最適な多孔構造を有する窒化珪素多孔体を得るため鋭意研究した結果、出発物質として金属珪素を用い、それを窒化させるに際し、高温で液相を形成することが可能な助剤となる粉末を金属珪素粉末に添加し、高温に曝すことで形成された液相中に、 Si_3N_4 のファイバを溶解析出させることにより、平均細孔径が $3\mu\text{m}$ 以上の窒化珪素多孔体を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下の窒化珪素多孔体及びその製造方法を提供するものである。

【0010】【1】 金属珪素を主成分とする成形体を窒化させるとともに、窒化温度よりも高い温度で高温加熱処理を施すことにより得られる窒化珪素多孔体であって、平均細孔径が $3\mu\text{m}$ 以上の多孔構造を有し、かつ2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してなることを特徴とする窒化珪素多孔体。

【0011】【2】 前記元素の含有量が、酸化物換算で0.1～10質量%である前記【1】に記載の窒化珪素多孔体。

【0012】【3】 開気孔率が30%以上である前記【1】又は【2】に記載の窒化珪素多孔体。

【0013】【4】 切り出した試験片の熱伝導率が、 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上で、熱膨張率が $4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である前記【1】～【3】のいずれかに記載の窒化珪素多孔体。

【0014】【5】 β 型窒化珪素が全窒化珪素中に占める割合が、50%以上である前記【1】～【4】のいずれかに記載の窒化珪素多孔体。

【0015】【6】 金属珪素を主成分とする成形体を窒化させることにより窒化珪素多孔体を得る窒化珪素多孔体の製造方法であって、金属珪素粉末に、2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物を添加して混合物を調製し、得られた混合物を成形し、得られた成形体に窒素ガスを導入するとともに、金属珪素の窒化反応が生じる温度で保持した後にそれより高い温度で加熱処理することを特徴とする窒化珪素多孔体の製造方法。

【0016】【7】 前記元素を酸化物換算で0.1～10質量%添加して混合物を調製する前記【6】に記載の窒化珪素多孔体の製造方法。

【0017】【8】 前記【1】～【5】のいずれかに

記載の窒化珪素多孔体で作製してなることを特徴とするセラミックフィルタ。

【0018】【9】 前記【1】～【5】のいずれかに記載の窒化珪素多孔体の表面上に触媒を担持した構成を有してなることを特徴とするガス及び／又は溶液浄化部品。

【0019】【10】 前記【1】～【5】のいずれかに記載の窒化珪素多孔体の表面上に NO_x 吸蔵触媒を担持した構成を有してなることを特徴とするガス浄化部品。

【0020】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の窒化珪素多孔体及びその製造方法の実施の形態を具体的に説明する。

【0021】 本発明の窒化珪素多孔体は、金属珪素を主成分とする成形体（ここで、「金属珪素を主成分とする成形体」とは、金属珪素（例えば、金属珪素粉末）をプレス成形、押出成形、テープ成形、射出成形、鑄込成形等の粉末成形法で成形することにより得られるもので、酸化物、窒化物、弗化物、炭酸塩、硝酸塩等の助剤を副成分として含む場合もあるが、副成分の総和が金属珪素粉末を上回らないものであることを意味する。）、例えば、金属珪素粉末（粒子）に、2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bの元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物を添加した混合物を成形した成形体、を窒化させるとともに、窒化温度よりも高い温度で高温加熱処理を施すことにより得られる窒化珪素多孔体であって、平均細孔径が $3\mu\text{m}$ 以上の多孔構造を有し、かつ2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を、好ましくは、酸化物換算で0.1～10質量%含有してなることを特徴とする。

【0022】 上述の元素の含有量は添加元素によって異なるため、その最適値は必ずしも一義的に特定できるものではないが、0.1%未満であると、平均細孔径の大きな微構造を得ることができないことがある。

【0023】 上述の元素を含む化合物は、通常、酸化物の状態で添加されるが、炭酸塩、弗化物、窒化物、炭化物等の状態で添加されてもよい。

【0024】 酸化物の具体例としては、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 等を挙げることができる。これらの炭酸塩、硝酸塩、弗化物、窒化物であってもよい。

【0025】 本発明の窒化珪素多孔体における多孔構造の平均細孔径は $3\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以上である。 $3\mu\text{m}$ 未満であると、フィルタ等の浄化部品に用いた場合にその特性が低下する（平均細孔径が小さくなると透過係数は二乗で小さくなるため、フィルタ用途には大きな細孔径が必須である）。圧力低下の小さな部

10

20

30

40

50

品を得る上では平均細孔径を $5\mu\text{m}$ 以上に微構造制御することが好ましい。平均細孔径の上限については特に制限はないが、 $100\mu\text{m}$ を超えると強度が低下することがある。

【0026】 また、本発明の窒化珪素多孔体は、珪素の窒化率（金属珪素が窒化珪素に反応した割合を示し、金属珪素と窒化珪素のX線回折強度比から算出される値である）が90%以上であることが好ましい。珪素の窒化率が90%未満であると、熱膨張率が高くなり、また、金属珪素が多く残存すると、高温強度特性も低下することがある。

【0027】 本発明の窒化珪素多孔体は、切り出した試験片の熱伝導率が、 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であることがさらに好ましい。 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 未満であると、熱衝撃に特性に劣る多孔体となることがある。

【0028】 また、熱膨張率が、 $4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $3.5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。 $4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ を超えると、熱衝撃特性に劣る多孔体となることがある。

【0029】 本発明の窒化珪素多孔体における多孔構造の開気孔率は30%以上であることが好ましく、40%以上であることがさらに好ましい。30%未満であると、フィルタ等の浄化部品に用いた場合にその特性が低下することがある（30%より小さな開気孔率では、例えば、フィルタに用いた場合、圧力が高くなり、負荷の大きなシステムとなることがある。また、有効な空間が不足するため、触媒を担持した場合、浄化装置としての効率が低下することがある）。

【0030】 本発明の窒化珪素多孔体は、その全窒化珪素中に β 型窒化珪素の占める割合は、50%以上であることが好ましい。50%未満であると、粒子形状の小さな α 窒化珪素で多孔体が構成されることになるため、平均細孔径が小さくなることがある。熱伝導率が高い粒子で構成された多孔体を得る上では、 β 化率を90%以上とすることがさらに好ましい。

【0031】 本発明の窒化珪素多孔体の製造方法は、金属珪素を主成分とする成形体を窒化させることにより窒化珪素多孔体を得る窒化珪素多孔体の製造方法であって、金属珪素に、2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物を、好ましくは、酸化物換算で0.1~10質量%添加して混合物を調製し、得られた混合物を成形し、得られた成形体に窒素ガスを導入するとともに、金属珪素の窒化反応が生じる温度で保持した後にそれより高い温度で加熱処理をすることを特徴とする。

【0032】 ここで、金属珪素、並びに2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物

としては、上述のものを用いることができる。

【0033】 上述の2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物は、高温で液相を形成することが可能な助剤としての機能を発揮するものである。金属珪素に、この助剤としての化合物を添加して混合物を調製し、得られた混合物を成形し、得られた成形体に窒素ガスを導入するとともに、金属珪素の窒化反応が生じる温度で保持した後にそれより高い温度で加熱処理をすることによって、高温に曝された助剤としての化合物は液相を形成し、その液相中に、 Si 、 N のファイバ状の粒子が溶解し、大きな柱状の粒子として析出する。このようにして、大きな $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子で主に構成された平均細孔径が $3\mu\text{m}$ 以上の窒化珪素多孔体を得ることができる。

【0034】 助剤としての化合物の添加量が10質量%を超えると、高温での特性、例えば、耐酸性が低下する。また、助剤の種類によっては、熱膨張率も高くなる。一方、0.1質量%未満であると、助剤としての機能を十分に発揮することができないことになる。

【0035】 本発明の窒化珪素多孔体の製造方法においては、開気孔率が高い成形体とすると、そのまま開気孔率の高い多孔焼結体を得ることができる。

【0036】 本発明の窒化珪素多孔体の製造方法において用いられる金属珪素は、粒子状であることが好ましく、その平均粒径は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上である。平均粒径が $10\mu\text{m}$ 未満であると、平均細孔径が $3\mu\text{m}$ 未満となることがある。

【0037】 しかし、上述のような開気孔率の大きな金属珪素の成形体をそのまま窒化すると、金属珪素成形体表面だけでなく、その内部にも窒化珪素ファイバが生成してしまうことになる。窒化珪素ファイバが生成した多孔体は細孔径が小さなものとなり、ガス透過時の圧力損失が大きくなるという問題がある。

【0038】 このような窒化珪素ファイバの生成機構は、金属珪素表面の酸化物が SiO ガスとして蒸発し、窒素ガスと反応し、ファイバ形状の窒化珪素として析出して成長するものであると考えられる。

【0039】 本発明の窒化珪素多孔体の製造方法におけるように、助剤としての化合物を含有した金属珪素の成形体を窒化させる際に、金属珪素の窒化反応が生じる温度で保持した後にそれより高い温度で加熱処理をすることにより、ファイバ状の窒化系粒子が液相に一度溶解し、 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子として析出してくるため、ファイバ組織のない窒化珪素多孔体を得ることができる。

【0040】 なお、 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の析出反応を制御することにより、粗大な柱状粒子を形成し、さらに平均細孔径を大きなものとすることができる。助剤としての化合物の添加量や、窒化処理の際の、一定温度保持後の

高温処理時の温度条件を制御することによって、 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の析出反応が制御され、結果として細孔径の大きな、多孔構造を有する熱膨張率の低い、強度特性に優れた多孔体を得ることができる。

【0041】 また、本発明の窒化珪素多孔体の製造方法においては、以下に説明するように、熱伝導率の大きな窒化珪素多孔体を得ることができる。

【0042】 本発明の窒化珪素多孔体の製造方法に用いられる窒化珪素は、熱伝導率の向上の面で優れた材料である。すなわち、窒化珪素を含め、窒化アルミニウムや炭化珪素のような非酸化物セラミックスは、一般に、コーゼライトやアルミナ等の酸化物セラミックスに比べて熱伝導率が高く、熱伝導率の向上の面で優れた材料であり、このような材料を用いることにより熱伝導率の大きな窒化珪素多孔体を得ることができる。

【0043】 さらに、金属珪素を出発原料とし窒化反応で窒化珪素を得る場合、金属珪素の表面に酸素が存在すると窒化珪素粒子内に残留し、熱伝導率を低下させるが、本発明の窒化珪素多孔体の製造方法においては、溶解析出を経た比較的大きな $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子で多孔構造が構成されるため、骨格を形成する $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子自体を高純度な粒子とすることができることから、熱伝導率の大きな窒化珪素多孔体を得ることができる。

【0044】 また、上述のように本発明の窒化珪素多孔体は、溶解析出反応を経た比較的大きな $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 柱状窒化珪素粒子で構成された多孔構造を有するものとすることができるため、熱膨張率を小さなものとすることができる。このように、熱膨張率が小なるものであることにより熱衝撃特性に優れた多孔体を提供することができる。耐熱フィルタや触媒担体等の高温で用いられるガス及び／又は溶液浄化部品に好適に用いることができる。

【0045】 また、本発明の窒化珪素多孔体は、溶解析出を経た比較的大きな $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子で構成されているため、開気孔率が30%以上、細孔径が3 μm 以上であるように開気孔率及び細孔径のいずれもが大きなものでありながら、強度及びヤング率も大きな多孔体であることができる。本発明の窒化珪素多孔体を使用することにより、信頼性の高いガス及び／又は溶液浄化部品を提供することができる。また、でんぶんやセルローズ等の造孔剤を加えて10 μm を越える大きな細孔径、50%を越える高い気孔率の窒化珪素多孔体を製造しても、強度及びヤング率の低下を抑えて、信頼性の高い多孔体部品を供給することも可能である。

【0046】 本発明のセラミックフィルタは、上述の窒化珪素多孔体で作製してなることを特徴とする。

【0047】 また、本発明のガス及び／又は溶液浄化部品は上述の窒化珪素多孔体の表面上に触媒を担持した構成を有してなることを特徴とする。

【0048】 この場合、触媒としては特に制限はないが、例えば、 NO_x 吸蔵触媒を挙げることができる。

【0049】 セラミックフィルタ等のガス及び／又は溶液浄化部品における触媒担体として、本発明の窒化珪素多孔体のように熱伝導率の大きなものを用いると、その均熱性及び熱衝撃特性の面で優れたものとなるため、触媒性能を十全に発現させることができる。

【0050】

【実施例】 以下本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。

10 【0051】 実施例1～7

平均粒径が30 μm の金属珪素粉末に、表1に示す酸化物、炭酸塩、窒化物を各々の質量%添加した混合粉末100体積部に対して、成形助剤としてポリビニルアルコール(PVA)を2体積部を加え、金型プレスで成形体を作製した。500℃大気中で成形助剤を除去した成形体を窒素雰囲気下で1450℃で5時間保持し、窒化処理を施した後に、1700℃で2時間保持し焼結体を得た。得られた焼結体から4×3×40mm及びφ10×3mm等の試験片を切出し、下記の評価項目の測定を行い、その測定結果を表1に示す。

開気孔率：水中重量法で測定した。

平均細孔径分布：水銀を用いるポロシメーターで測定した。

熱伝導率：レーザーフラッシュ法で測定した。

熱膨張率：大気中で押棒示差式熱膨張計で測定した。

四点曲げ強度：4×3×40mmに試験片を切出し、JIS R 1601に準拠して測定した。

ヤング率：JIS R 1602に準拠して、四点曲げ強度測定時に歪ゲージ法で測定した。

30 β 化率： $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ の(102)及び(210)、 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ の(101)及び(210)のX線回折強度比から算出した。

比表面積：気体吸着BET法で測定した。

【0052】 比較例1

実施例1において、焼結助剤を添加しなかったこと以外が実施例と同様にした。実施例1と同様に上記の評価項目の測定を行い、その測定結果を表1に示す。得られた焼結体中には、窒化珪素ファイバが多く存在し、平均細孔径が極めて小さい多孔構造となった。

40 【0053】 比較例2

実施例1において、窒化処理後の高温加熱処理(1700℃で2時間保持)しなかったこと以外は実施例1と同様にした。実施例1と同様に上記の評価項目の測定を行い、その測定結果を表1に示す。得られた焼結体は、窒化処理後の高温加熱処理を行っていないので、その中に窒化珪素ファイバが多く残存し、平均細孔径の小さなものしか得られなかった。比較例1及び2で得られた焼結体は、多くの窒化珪素ファイバが存在(残存)し、実施例で得られたものに比べて、比表面積が大きな数値となった。

【0054】

* * 【表1】

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
添加助剤量(質量%)	1%Y ₂ O ₃	1%Y ₂ O ₃ , 1%MgO	1%Y ₂ O ₃ , 1%MgO, 1%ZrO ₂	1%SrCO ₃ , 1%MgO, 1%CeO ₂	5%SrCO ₃ , 5%MgO, 5%CeO ₂	1%CaCO ₃	1%AlN	なし	1%SrCO ₃ , 1%MgO, 1%CeO ₂
開気孔率(%)	44	45	42	46	33	44	35	44	41
平均細孔径(μm)	8	8	7	5	4	5	5	2	1
熱伝導率(W/m・K)	2.1	2.0	1.8	1.9	9	2.5	3.2	2.2	1.2
熱膨張率(ppm/℃)	3.1	3.1	3.2	3.2	3.7	3.2	3.1	3.0	3.2
四点曲げ強度(MPa)	26	31	30	39	28	29	79	50	30
ヤング率(GPa)	29	33	32	31	26	31	81	55	25
β化率(%)	95	95	94	91	91	100	94	85	75
比表面積(m ² /g)	0.3	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.1	1.2	1.3

【0055】実施例8～9

平均粒界30μmの金属珪素粉末に表2に示す焼成助剤を添加した混合粉末100体積部に対して、メチルセルロース10体積部及び水40体積部を添加し、さらに、界面活性剤1体積部を添加して、混練機にて押出し用材料の調製した。プランジャー式の押出機でハニカム構造体の成形を行った。得られたハニカム成形体を実施例1と同様に500℃で成形助剤を除去した後、窒素雰囲気

【0056】比較例3

実施例8において、焼結助剤を添加しなかったこと以外は実施例8と同様にした。実施例8と同様にして評価項目の測定を行い、その測定結果を表2に示す。得られた焼結体には、焼結助剤が添加されなかったことから、ファイバ状の窒化珪素粒子が多く存在し、平均細孔径が小さい多孔構造であった。

【0057】比較例4

実施例8において、窒化処理後の高温加熱処理(1700℃で2時間保持)しなかったこと以外は実施例8と同様にした。実施例8と同様にして上記の評価項目の測定を行い、その測定結果を表2に示す。得られた窒化珪素多孔体は、高温熱処理が行われなかったため、ファイ

※バ状の窒化珪素粒子が多く残存し、平均細孔径が小さい多孔構造であった。

【0058】実施例10～12

平均粒界30μmの金属珪素粉末に表2に示す焼成助剤を添加した混合粉末100体積部に対して、アクリル樹脂バインダ35体積部及び可塑剤3体積部を添加し、溶媒としてトルエン55体積部及びイソプロピルアルコール30体積部を加え、ポットミルにてスラリー調製を行った。ドクターブレード成形機により厚さ200μmのテープを成形した。テープ成形体を実施例1と同様に500℃で成形助剤を除去した後、窒素雰囲気

【0059】比較例5

実施例11において、窒化処理後の高温加熱処理(1700℃で2時間保持)しなかったこと以外は実施例11と同様にした。実施例11と同様にして上記の評価項目の測定を行い、その測定結果を表2に示す。得られたテープ焼結体は、高温熱処理が行われなかったため、ファイバ状の窒化珪素粒子が多く残存し、平均細孔径が小さい多孔構造であった。

【0060】

【表2】

成形法	実施例					比較例		
	8 押出	9 押出	10 テープ	11 テープ	12 テープ	3 押出	4 押出	5 テープ
添加助剤量(質量%)	1%Y ₂ O ₃	1%SrCO ₃ , 1%MgO, 1%CeO ₂	1%CaCO ₃	1%Y ₂ O ₃ , 1%MgO	5%Y ₂ O ₃ , 5%MgO	無	1%Y ₂ O ₃	1%Y ₂ O ₃ , 1%MgO
開気孔率(%)	44	46	44	45	36	43	41	39
平均細孔径(μm)	8	5	5	8	4	2	1	2
熱伝導率(W/m・K)	2.1	1.8	2.4	2.0	9	2.1	1.8	1.4
熱膨張率(ppm/℃)	3.1	3.2	3.2	3.1	3.8	2.9	3.3	3.4
β化率(%)	94	92	99	95	92	88	72	78

【0061】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によ

て、平均細孔径が大きな多孔構造を有するとともに、切り出した試験片の熱伝導率が高く熱膨張率が小さな、セ

ラミックフィルタ等のガス及び／又は溶液浄化部品に好適に用いられる窒化珪素多孔体及びその効率的な製造方*
*法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム (参考)
B 0 1 J 32/00		B 0 1 D 53/36	1 0 2 Z
C 0 4 B 35/591		C 0 4 B 35/58	1 0 2 W
35/584			1 0 2 Y
(72)発明者 榎田 昌明		F ターム (参考)	4D019 AA01 AA03 BA01 BA02 BA05
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日			BA06 BB06 BB07 BD01 CA01
本碍子株式会社内			CB06
(72)発明者 川崎 真司			4D048 AA06 BA01X BA02X BA03X
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日			BA06X BA08X BA15X BA18X
本碍子株式会社内			BA19X BA46X CC41 EA04
(72)発明者 阪井 博明			4G001 BA01 BA05 BA08 BA36 BA62
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日			BB01 BB05 BB08 BB32 BB36
本碍子株式会社内			BC13 BC23 BC26 BC48 BC52
			BC54 BC57 BC71 BD03 BD05
			BD14 BD36 BE03 BE32 BE33
			BE34
			4G019 GA04 LA07
			4G069 AA01 AA03 AA08 BB11A
			BB11B BC08A BC09B BC10B
			BC12B BC15A BC16A BC20A
			BC38A BC40B BC41A BC43B
			BC51B BD05A BD05B CA13
			DA05 EB12X EB12Y EC17X
			EC17Y EC22X EC22Y EC27
			FA01 FB29 FC08